

Rec'd PCT/PTO 24 JAN 2005

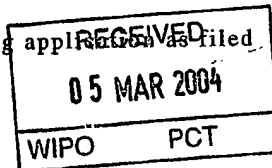
PCT/JP03/15507

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

09. 1. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.



出願年月日 2003年11月18日
Date of Application:

出願番号 特願2003-388444
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-388444]

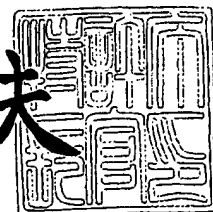
出願人 積水化学工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3011675

【書類名】 特許願
【整理番号】 03P01698
【提出日】 平成15年11月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02F 1/1339
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内
 【氏名】 高橋 徹
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
 【氏名】 吉谷 博司
【特許出願人】
 【識別番号】 000002174
 【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社
 【代表者】 大久保 尚武
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005083
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

表面処理された液晶表示装置用スペーサであって、該スペーサに対する水の接触角 A_1 及び B が、 $A_1 - B \geq 1^\circ$ の関係にあることを特徴とする液晶表示装置用スペーサ。(A_1 : 上記スペーサを、液晶表示装置製造時のアニール温度 T_1 以上の温度 T_2 でアニール処理した後、室温にて測定した接触角、 B : 上記スペーサをアニール処理せず、室温にて測定した接触角)

【請求項 2】

表面処理された液晶表示装置用スペーサであって、該スペーサに対する水の接触角 A_2 及び B が、 $A_2 - B \geq 1^\circ$ の関係にあることを特徴とする液晶表示装置用スペーサ。(A_2 : 上記スペーサを、その表面処理層のガラス転移温度 T_3 以上の温度 T_4 でアニール処理した後、室温にて測定した接触角、 B : 上記スペーサをアニール処理せず、室温にて測定した接触角)

【請求項 3】

表面処理層が重合体からなり、前記重合体に炭素数 10 以上のアルキル基を有する成分が構成単位として 10 重量%以上含まれることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の液晶表示装置用スペーサ。

【請求項 4】

前記重合体に、炭素数 4 以下のアルキル基を有する成分が更に構成単位として 50 重量%以上含まれることを特徴とする請求項 3 記載の液晶表示装置用スペーサ。

【請求項 5】

TN モードの液晶表示装置に用いられることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の液晶表示装置用スペーサ。

【請求項 6】

基材粒子に表面処理層が形成されたスペーサを、SP 値が 10 以上の溶媒に浸漬後、乾燥することを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の液晶表示装置用スペーサの製造方法。

【請求項 7】

SP 値が 12 ~ 15 の溶媒を用いることを特徴とする請求項 6 記載の液晶表示装置用スペーサの製造方法。

【請求項 8】

溶媒にメタノールが 50 重量%以上含まれることを特徴とする請求項 7 記載の液晶表示装置用スペーサの製造方法。

【請求項 9】

請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の液晶表示装置用スペーサが用いられてなることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 10】

請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の液晶表示装置用スペーサを散布後、 T_1 又は T_4 の温度でアニール処理する工程を含むことを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

【請求項 11】

スペーサの散布方式が乾式散布であることを特徴とする請求項 10 記載の液晶表示装置の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】液晶表示装置用スペーサ、液晶表示装置用スペーサの製造方法、液晶表示装置及び液晶表示装置の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、スペーサ周囲の光り抜け等が改善された液晶表示装置用スペーサ、スペーサの製造方法、液晶表示装置及び液晶表示装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、液晶表示装置用スペーサとしては、一般に、有機又は無機材料からなる微粒子が用いられてきた。しかしながら、このようなスペーサを使用して作製された液晶表示装置は、セル作製直後の初期状態及び高電圧の印加時にスペーサ周囲で液晶の異常配向が発生する等の問題があった。この異常配向の原因は、液晶分子がスペーサ周囲に配向するためであり、更に、この異常配向の大小は、液晶分子の配向の程度に依存するものと考えられている。

【0003】

また、近年はパネルの要求品質が厳しくなり、パネルをたたいたり、衝撃等を与える、いわゆる振動試験を実施することが多くなってきている。振動試験時には、液晶分子が激しく動くため、スペーサの表面でわずかに異常配向が発生するだけで、光り抜けが発生するため問題になっている。

【0004】

液晶分子がスペーサ周囲に異常配向すると、スペーサ周囲に光り抜けが発生し、このため、パネルのコントラストが低下するという問題等が発生する。このため、スペーサは、直鎖状アルキル基を含有する化合物等により表面処理が行われていた（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

しかしながら、従来の表面処理が施されたスペーサでは、疎水性が強過ぎたり、帯電性の問題から乾式散布性が悪く、通常、スペーサの良好な散布が出来ないという問題があった。

【0006】

【特許文献1】特開平09-222608号公報（第2頁特許請求の範囲等）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記現状に鑑み、液晶表示装置の光遮断時及び振動時におけるスペーサ周囲の光り抜けを改善し、しかも散布性、特に乾式散布性が良好な液晶表示装置用スペーサ及びスペーサの製造方法を提供することを目的とし、さらに、スペーサ周囲の光り抜けを改善する液晶表示装置及び液晶表示装置の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために請求項1記載の発明は、表面処理された液晶表示装置用スペーサであって、該スペーサに対する水の接触角A1及びBが、 $A1 - B \geq 1^\circ$ の関係にある液晶表示装置用スペーサを提供する。（A1：上記スペーサを、液晶表示装置製造時のアニール温度T1以上の温度T2でアニール処理した後、室温にて測定した接触角、B：上記スペーサをアニール処理せず、室温にて測定した接触角）

【0009】

また、請求項2記載の発明は、表面処理された液晶表示装置用スペーサであって、該スペーサに対する水の接触角A2及びBが、 $A2 - B \geq 1^\circ$ の関係にある液晶表示装置用スペーサを提供する。（A2：上記スペーサを、その表面処理層のガラス転移温度T3以上の温度T4でアニール処理した後、室温にて測定した接触角、B：上記スペーサをアニール

ル処理せず、室温にて測定した接触角)

【0010】

また、請求項3記載の発明は、表面処理層が重合体からなり、前記重合体に炭素数10以上のアルキル基を有する成分が構成単位として10重量%以上含まれる請求項1又は2記載の液晶表示装置用スペーサを提供する。

【0011】

また、請求項4記載の発明は、前記重合体に、炭素数4以下のアルキル基を有する成分が更に構成単位として50重量%以上含まれる請求項3記載の液晶表示装置用スペーサを提供する。

【0012】

また、請求項5記載の発明は、TNモードの液晶表示装置に用いられる請求項1、2、3又は4記載の液晶表示装置用スペーサを提供する。

【0013】

また、請求項6記載の発明は、基材粒子に表面処理層が形成されたスペーサを、SP値が10以上の溶媒に浸漬後、乾燥する請求項1、2、3、4又は5記載の液晶表示装置用スペーサの製造方法を提供する。

【0014】

また、請求項7記載の発明は、SP値が12～15の溶媒を用いる請求項6記載の液晶表示装置用スペーサの製造方法を提供する。

【0015】

また、請求項8記載の発明は、溶媒にメタノールが50重量%以上含まれる請求項7記載の液晶表示装置用スペーサの製造方法を提供する。

【0016】

また、請求項9記載の発明は、請求項1、2、3、4又は5記載の液晶表示装置用スペーサが用いられて成る液晶表示装置を提供する。

【0017】

また、請求項10記載の発明は、請求項1、2、3、4又は5記載の液晶表示装置用スペーサを散布後、T1又はT4の温度でアニール処理する工程を含む液晶表示装置の製造方法を提供する。

【0018】

また、請求項11記載の発明は、スペーサの散布方式が乾式散布である請求項10記載の液晶表示装置の製造方法を提供する。

【0019】

以下、本発明の詳細を説明する。

(本発明における接触角の定義)

本発明におけるスペーサに対する水の接触角とは、表面に50 μ m以上の凹凸が観測されないように多数のスペーサが並べられたスペーサの表面に対する水の接触角を表し、水に対してスペーサは平面を形成しているとみなすことができ、以下の方法により測定される接触角を意味する。

【0020】

(測定方法の概略説明)

本発明における接触角の測定方法は、図1に模式的に示したように、表面に50 μ m以上の凹凸が観測されないように多数のスペーサが並べられたスペーサ層の上に水の液滴を形成させて該液滴と樹脂微粒子表面のなす角(θ)を測定する方法である。スペーサ層は単層であっても多層であってもよいが、多層の方がサンプル作成、測定が容易なので多層の状態での測定される。

【0021】

(微粒子の並べ方)

表面に50 μ m以上の凹凸が観測されないように多数のスペーサが並べられたスペーサ層は例えば下記のようにして作製される。

【0022】

図1に模式的に示したように、スペーサを多層に並べるには、基材に粘着テープ等を貼り付けたり、基材をエッチングや機械加工等により、基材表面に一定の深さの溝を作成し、この溝全面に微粒子をまいた後に、スライドガラス等の表面が平滑な物で押さえつけ、そのままスライドガラスをスライドさせて厚さが一定で表面に $50\mu\text{m}$ 以上の凹凸が観測されないように多数のスペーサが並べられたスペーサ層を形成することが出来る。

尚、この際、最外層のスペーサが互いに密に隣接して並んでいることが必要であり、この状態は顕微鏡で確認出来る。

【0023】

(接触角測定)

上記のようにして作成された、表面に $50\mu\text{m}$ 以上の凹凸が観測されないように多数の樹脂微粒子が並べられた樹脂微粒子層の上に水を静かに垂らし、約 1.5mm の液滴を作成し、市販の接触角測定器(例えば、CONTACT ANGLE MEASURING SYSTEM G2 (KRUSS社製)等)を使用し、モニターで確認しながら接触角が測定される。

接触角を測定する際の温度は、特に限定はされないが、温度により接触角が左右されるので、一定の温度下で測定する必要がある。通常、接触角の測定は、 25°C の室温下で行なわれる。

【0024】

また、スペーサの水に対する接触角測定には、測定までに、液晶表示装置製造時のアニール温度以上の温度でアニールしたスペーサ又は表面処理層のガラス転移温度以上の温度でアニールしたスペーサと、室温のままの温度で保管されたスペーサを用いる。液晶表示装置製造時のアニール温度 $T1$ 以上の温度 $T2$ でアニールしたスペーサ又は表面処理層のガラス転移温度 $T3$ 以上の温度 $T4$ でアニールしたスペーサとは、それぞれ、 $T2$ 又は $T4$ の温度下で1時間以上保持された後、室温まで冷却されたスペーサをいう。また、ここでのいう室温とは約 25°C のことをいう。

なお、液晶表示装置製造時のアニールとは、通常、液晶表示装置の組み立て工程において、液晶を一旦、液晶状態から等方状態にして、初期状態にする操作をいう。液晶表示装置製造時のアニール温度は、一般的に、スペーサの表面処理層のガラス転移温度より高く、 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度の温度下で行われる。

また、表面処理層のガラス転移温度 $T3$ は実測しにくいので、後述するFOXの式により計算されたガラス転移温度を $T3$ とする。

【0025】

請求項1の本発明の液晶表示装置用スペーサは、スペーサに対する水の接触角 $A1$ 及び B が、 $A1-B\geq 1^{\circ}$ の関係にあることが必要であり、好ましくは $A1-B\geq 5$ である。 $A1-B<1^{\circ}$ であると、スペーサ周囲の光り抜け防止とスペーサの散布性向上を両立させることができない。

【0026】

請求項2の本発明の液晶表示装置用スペーサは、スペーサに対する水の接触角 $A2$ 及び B が、 $A2-B\geq 1^{\circ}$ の関係にあることが必要であり、好ましくは $A1-B\geq 5$ である。 $A2-B<1^{\circ}$ であると、スペーサ周囲の光り抜け防止とスペーサの散布性向上を両立させることができない。

【0027】

本発明の液晶表示装置用スペーサは、表面処理されたスペーサである。

また、本発明における表面処理層は重合体からなり、前記重合体に炭素数10以上のアルキル基を有する成分が構成単位として10重量%以上含まれることが好ましい。より好ましくは15重量%以上、50重量%以下である。アルキル基の長さが比較的長い場合は、スペーサ表面は垂直配向規制力が強くなるが、炭素数10以上の(比較的長い)アルキル基を有する成分が10重量%未満であると上記垂直配向規制力が弱くなり、光り抜け防止効果が弱くなることがある。

【0028】

さらに、前記重合体は、炭素数10以上のアルキル基を有する成分が構成単位として10重量%以上と、炭素数4以下のアルキル基を有する成分が構成単位として50重量%以上とを含まれることがより好ましい。アルキル基の長さが比較的短い場合は、スペーサ表面は水平配向規制力が強くなり、炭素数10以上の（比較的長い）アルキル基を有する成分と炭素数4以下の（比較的短い）アルキル基を有する成分とを組み合わせることにより、垂直と水平の中間程度の配向規制力を有することとなり光り抜け防止効果がよりよくなる。

【0029】

上記炭素数10以上のアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、*n*-デシル基、*n*-ラウリル基、*n*-セシル基、*n*-ステアリル基等が挙げられる。これらのアルキル基は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

【0030】

上記炭素数4以下のアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。これらのアルキル基は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

【0031】

また、炭素数10以上のアルキル基と炭素数4以下のアルキル基の組み合わせとしては、特に限定されるものではなく、数種類の組み合わせでもよい。

【0032】

上記アルキル基を有する成分としては、例えば、アルキル基を有する重合性単量体等が挙げられ、具体的には、上述のアルキル基からなるアクリレート又はメタクリレート等が挙げられる。

【0033】

本発明の液晶表示装置用スペーサは、TNモードの液晶表示装置に好適に用いられる。

上記TNモードの液晶表示装置は、液晶の分子長軸が電極面に平行になるように配向処理した2枚の透明電極上で液晶分子の配列方向が90度異なるようにセルを構成する。

電圧無印可時は、液晶分子は一方の電極から他方の電極に向かって分子長軸が連続的に90度ねじれた配列状態を示し光りが透過し、電圧印可時には電極に対して液晶分子長軸が垂直に配列し、光が遮断されることにより表示を行う。

本発明の液晶表示装置用スペーサは、上述のように炭素数10以上のアルキル基を有する成分からなる重合体により表面処理されているので、上記TNモードの液晶表示装置においてスペーサ表面は良好な配向規制力が得られ、光り抜け防止効果が好適となっている。さらに、炭素数10以上のアルキル基を有する成分と炭素数4以下のアルキル基を有する成分とからなる重合体により表面処理されている場合は、スペーサ表面はより良好なやや弱い垂直配向規制力が得られ、TNモードにおいて光り抜け防止効果がより好適となっている。

【0034】

本発明の液晶表示装置用スペーサの基材粒子としては特に限定されず、無機材料であっても、有機材料であってもよい。

上記無機材料としては特に限定されず、例えば、珪酸ガラス、ホウ珪酸ガラス、鉛ガラス、曹達石灰ガラス、アルミナ、アルミナシリケート等が挙げられる。しかしながら、基材粒子の材料として無機材料を使用する場合、液晶と熱膨張率が大きく異なるため、温度変化に追従しきれず低温発泡等の不良を生じることがあるため、液晶と熱膨張率が大きく変わらない有機材料を用いることが好ましい。

【0035】

上記有機材料としては特に限定されず、例えば、エチレン性不飽和基を有する単量体を重合させて得られる重合体、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。なかでも、その機械的強度を考えれば、エチレン性不飽和

基を有する単量体を重合させて得られる重合体であって、そのエチレン性不飽和基を有する重合性単量体は、少なくとも20重量%が、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体であることが好ましい。

【0036】

上記2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート類; トリアリル(イソ)シアヌレート、トリアリルトリメリテート等; ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド等が挙げられる。なお、本明細書において(メタ)アクリレートなる表現は、アクリレート又はメタクリレートの意味を示すものとして用いることとする。

【0037】

上記基材粒子は、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体のみからなるものであってもよく、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体とその他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体とを共重合して得られるものであってもよい。

上記その他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体、メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類等が挙げられる。上記2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体及びその他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0038】

上記基材粒子は無色透明であってもよく、必要に応じて、公知の方法により着色されていてもよい。

着色に用いられる色素、顔料等は、市販されている通常の色素や、有機顔料、無機顔料を用いることができる。上記有機顔料としては、例えば、アニリンブラック、フタロシアニン系色素、アントラキノン系色素、ジアゾ系色素等が挙げられ、上記無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、表面修飾被覆体、金属塩類等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0039】

上記基材粒子の表面にアルキル基を導入する方法としては、例えば、還元性基を有する基材粒子表面にアルキル基を有する重合性単量体を含浸した後、セリウム塩、過硫酸塩等の酸化剤を反応させることにより上記基材粒子の表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点としてスベサ表面にグラフト重合層を形成する方法等が挙げられる。

【0040】

本発明における表面処理層の計算により求めるガラス転移温度は、一般的にFOXの式である以下の計算式(1)により算出することができる。

$$1/T = X_a/T_a + X_b/T_b + X_c/T_c + \dots \quad \text{式(1)}$$

式中、Tは表面処理層のガラス転移温度(絶対温度K)であり、 X_a は表面処理層を形成するa成分重合性単量体の割合(重量比)であり、 T_a はa成分のみからなるポリマーのガラス転移温度(絶対温度K)である。以下、b成分、c成分等についても同様であり、表面処理層を形成する重合性単量体の全種類を計算に用いる。

したがって、本発明における表面処理層のガラス転移温度は、上記計算により求めるガラス転移温度とすることができるが、実質的には、基材粒子の表面での重合の際の架橋等によってガラス転移温度が高くなっていることがある。このため、実際には本発明における表面処理層のガラス転移温度 T_3 は、上記計算により求めるガラス転移温度より高い場合があるので、表面処理層のガラス転移温度以上の温度 T_4 は、上記計算により求められ

たガラス転移温度より、より高くすることが好ましい。

【0041】

本発明の液晶表示装置用スペーサの平均粒子径は、1～10 μ mであることが好ましい。

本発明の液晶表示装置用スペーサのCV値（粒子径測定で得られる平均粒子径と標準偏差を用いて、標準偏差の平均粒子径に対する百分率を表した値）は10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下である。

【0042】

本発明の、液晶表示装置用スペーサの製造方法は、基材粒子に表面処理層が形成されたスペーサを、SP値が10以上の溶媒に浸漬後、乾燥するのが好ましい。SP値が10未満の場合は、表面処理層が損なわれたり、粒子同士の合着が起り易くなったり、スペーサの散布性、特に乾式散布性が悪化し易くなり好ましくない。なお、本発明におけるSP値とは、溶解度パラメータのことである。

【0043】

上記SP値が10以上の溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジオキサン（SP値＝10.3）、t-ブタノール（SP値＝10.6）、2-プロパノール（SP値＝11.4）、アセトニトリル（SP値＝11.9）、エタノール（SP値＝12.7）、メタノール（SP値＝14.5）、水（SP値＝23.4）等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。上記溶媒の内、上記SP値が12～15の溶媒が好ましく用いられ、メタノールが特に好ましい。

また、溶媒浸漬後の乾燥工程において、溶媒を乾燥除去し易くするためには沸点が低い方が好ましく、溶媒にメタノールが50重量%以上含まれることがより好ましい。

【0044】

本発明の液晶表示装置用スペーサの製造方法は、基材粒子に表面処理層を形成の後、通常、不要な重合性単量体や重合体等を洗浄し、その後、溶媒に浸漬後、乾燥される。乾燥を行う際には、必要に応じて、送風、加熱、真空減圧等の補助的な方法を併用することにより溶媒の乾燥を促進してもよいが、加熱の際には、表面処理層が溶解しない温度とすることが必要である。

【0045】

本発明の液晶表示装置用スペーサは、このスペーサを介して平行に対をなして配置されている少なくとも一つが透明な2枚の基板と、その基板上に形成された電極とを有し、誘電率異方性が正の液晶と水平配向性の配向膜を用いることで、電圧無印加時はパネル面に対し液晶分子は一方の電極から他方の電極に向かって分子長軸が連続的に90度ねじれた配列状態を示し光りが透過し、電圧印可時には電極に対して液晶分子長軸が垂直に配列し、光が遮断されるように、駆動させるTNモード方式等の液晶表示装置に用いられる。このような液晶表示装置もまた、本発明の1つである。

【0046】

本発明の、液晶表示装置の製造方法は、スペーサを散布した後、液晶表示装置製造時のアニール温度T1、又はスペーサ表面処理層のガラス転移温度以上の温度T4、でアニール処理する工程を含むことが必要である。このアニール処理もまた、上述のスペーサのアニール処理と同じく、T1又はT4の温度下で1時間以上保持された後、室温まで冷却される。

【0047】

また、本発明の液晶表示装置の製造方法は、スペーサの散布方式が乾式散布であることが好ましい。

本発明の液晶表示装置用スペーサは、通常の乾式散布装置を用いて乾式で散布することによって、基板上に存在させることができる。

上記乾式散布装置としては、例えば、日清エンジニアリング社製DISPA- μ A等が挙げられる。

【0048】

(作用)

本発明におけるスペーサに対する水の接触角の大きさは、スペーサの表面に疎水性が強い長鎖のアルキル基が存在している割合が大きければ接触角は大きくなり、長鎖のアルキル基が存在している割合が小さければ接触角は小さくなる。

一方、スペーサの散布性、特に乾式散布性をよくするには、通常は、表面処理層のガラス転移温度は室温より高く設定される。これは、ガラス転移温度以上では、ポリマー等は柔らかくなりスペーサ同士が凝集して、乾式散布性が困難になる場合があるためである。なお、上述のように、実際には表面処理層のガラス転移温度は計算により求められたガラス転移温度より高い場合がある。

【0049】

表面処理層を有するスペーサは、一般的に表面処理後に、洗浄・乾燥工程を経て製品化される。本発明のスペーサの製造方法では、洗浄の後、疎水性が弱い（SP値が10以上と高い）溶剤に浸漬されることにより、疎水性の高い長鎖アルキル基は表面よりも内部に向いた状態になる。この状態で乾燥されると、表面処理層に長鎖アルキル基は存在しているが、最外層には少ない状態となっていると考えられる。従って、最外層には長鎖アルキル基が少ないため、スペーサの散布性、特に乾式散布性は良好となる。スペーサは、乾式散布する前には最外層に長鎖アルキル基が少ないため、接触角が小さいことが、乾式散布性をよくするために好ましい。

【0050】

しかしながら、液晶表示装置製造時のアニール温度以上の温度T2、又は表面処理層のガラス転移温度以上の温度T4でスペーサを加熱（アニール）すると、いずれの場合も、スペーサ表面処理層のガラス転移温度以上の温度がスペーサにかかることになり、スペーサの表面処理層を形成する重合体のアルキル基が動くことが可能になる。このとき、空気は疎水性が強いため、長鎖アルキル基は内部に向いて存在しているよりも、外に向いて存在している方がエネルギー的に安定なため、表面処理層の最外層に長鎖アルキル基が存在する割合が多くなる。従って、加熱することによって、接触角が大きくなることは、内部に向いていた長鎖アルキル基が最外層に向いた状態になり、疎水性の強い長鎖アルキル基の割合が最外層に多くなることを示している。

【0051】

液晶表示装置の製造工程において、スペーサを散布した後、スペーサ表面処理層のガラス転移温度以上の温度であり、一般的に液晶表示装置製造時のアニールに用いられる、50～100℃の温度でアニール処理する工程を含むと、この工程で、液晶は疎水性の強い材料であるため、上記と同じような現象が発生すると考えられる。従って、液晶表示装置製造時のアニール温度以上の温度T2、又は表面処理層のガラス転移温度以上の温度T4でアニール処理した後、接触角が大きくなるスペーサは、実際の液晶表示装置の中で長鎖アルキル基が最外層に多く存在するために、光り抜け防止が良好になると考えられる。

【発明の効果】**【0052】**

本発明は、上述の構成よりなるので、液晶表示装置の光遮断時及び振動時におけるスペーサ周囲の光り抜けを改善し、しかも散布性、特に乾式散布性が良好な液晶表示装置用スペーサ及びスペーサの製造方法を得ることが可能となり、散布性特に乾式散布性が良好でスペーサ周囲の光り抜けを改善した液晶表示装置及び液晶表示装置の製造方法を得ることが可能となった。

【実施例】**【0053】**

以下、実施例を挙げて本発明をより詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0054】**【基材粒子の作製】**

けん化度87.9%PVA（ポリビニルアルコール、日本合成化学工業社製GH-20

)の3%水溶液800重量部に、DVB(ジビニルベンゼン)100重量部、BPO(ベンゾイルパーオキサイド)2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して、粒度調整を行い、その後、窒素気流下にて90℃で15時間反応を行った。洗浄、分級操作後、平均粒子径:4 μ m、CV値:3%の基材粒子を得た。

【0055】

(実施例1)

[液晶表示装置用スペーサの作製]

セパラブルフラスコに、上記基材粒子50重量部、DMF(ジメチルホルムアミド)150重量部、MMA(メチルメタクリレート、炭素数1のアルキル基含有)10重量部、IBM(イソブチルメタクリレート、炭素数4のアルキル基含有)70重量部、LA(ラウリルアクリレート、炭素数12のアルキル基含有)20重量部を投入し、ソニケータにより十分に分散させた後、均一に攪拌を行った。反応系に窒素ガスを導入して、系の温度を50℃にした後、1Nの硝酸水溶液100gに2.15gの硝酸セリウムアンモニウムを溶解させた液を添加し、4時間反応させた。反応終了後、洗浄を行った後、メタノール(SP値=14.5)で溶剤置換した後、乾燥作業を行いスペーサを得た。得られたスペーサを85℃で1時間アニールをした。上記表面処理層の計算により求められるガラス転移温度を、上記の計算式(1)により算出し、摂氏温度に換算したところ41℃であった。

【0056】

[液晶表示装置の作成]

上記で得られたアニール処理していないスペーサを用いて、TNモードの液晶表示装置を作製した。配向膜は、SE-7210(日産化学社製)を用い、ラビング方向は上下基板間で反対方向とし、偏向板の偏向透過軸はラビング方向に対して45°で直交ニコルとした。スペーサの散布は日清エンジニアリング社製スペーサ散布装置DISPA- μ Aで乾式散布を行った。また、液晶はチッソ社製LIXON JC-5007を用いた。なお、液晶セルのアニールは85℃で1時間行った。

【0057】

(実施例2)

実施例1において、反応時間を6時間にする以外は実施例1と同様に行った。

【0058】

(比較例1)

実施例1において、反応時間を2時間にする以外は実施例1と同様に行った。

【0059】

[評価]

上記のスペーサについて、アニール前後のスペーサの接触角、液晶表示装置作成の際の散布性、得られた表示装置の光抜けを下記の方法で評価し結果を表1に示した。

(接触角の測定)

上記で得られたスペーサを用い、ガラス上に深さ200 μ mの溝をエッチングにより形成し、溝の中にスペーサを満たし、もう1枚のスライドガラスで押さえつけ、そのままスライドガラスをスライドさせて約200 μ mの厚さとなったスペーサ層を作製した。また、測定試料は、微粒子が複数層で、最外層のスペーサが互いに密に隣接して並んでいることを顕微鏡で確認した。

上記のスペーサの上に、液滴の直径が約1.5mmになるように塩化ナトリウムの10%水溶液の液滴を形成し、CONTACT ANGLE MEASURING SYSTEM G2(KRUS社製)を用いて、モニターで確認しながら接触角を測定した。なお、接触角測定は20℃の室温下で行なった。尚、接触角はアニール前後のスペーサについてそれぞれ測定し、アニール前後の接触角の差異(A1-B)を求めた。

(散布性)

上記の液晶表示装置作成の際のスペーサ散布時の状況を目視で観察した。

(光抜け)

上記で得られた液晶表示素子について、光遮断時の光抜け性を目視により観察した。又、振動試験は、液晶表示素子をハンマーで1分間たたいた際に光り抜けを目視により観察した。

【0060】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
A1-B (°)	3.0	7	0.3
乾式散布性 スペーサ周辺の 光り抜け	散布数は良好 ・凝集粒子は認められず ・光抜けは殆ど認められず		多くの光抜けが認められた
			多くの光抜けが認められた
	光遮断時		
	振動試験時		

【0061】

表1より実施例1、2の液晶表示装置用スペーサは比較例1の液晶表示装置用スペーサよりも散布性は良好で、スペーサ周囲の光り抜けも良好で、液晶表示装置用スペーサとして優れていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0062】

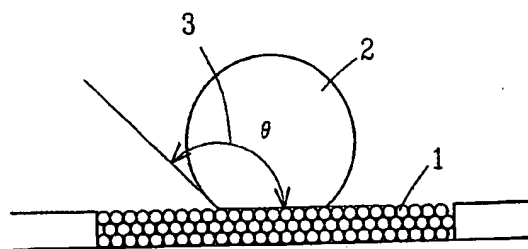
【図1】スペーサに対する水の接触角を説明するための模式図。

【符号の説明】

【0063】

- 1 スペーサ塗布面
- 2 水滴
- 3 接触角 (θ)

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

液晶表示装置の光遮断時及び振動時におけるスペーサ周囲の光り抜けを改善し、しかも散布性、特に乾式散布性が良好な液晶表示装置用スペーサ及びスペーサの製造方法を提供することを目的とし、さらに、スペーサ周囲の光り抜けを改善する液晶表示装置及び液晶表示装置の製造方法の提供

【解決手段】

表面処理された液晶表示装置用スペーサであって、該スペーサに対する水の接触角 A_1 及び B が、 $A_1 - B \geq 1^\circ$ の関係にある液晶表示装置用スペーサの提供。（ A_1 ：上記スペーサを、液晶表示装置製造時のアニール温度 T_1 以上の温度 T_2 でアニール処理した後、室温にて測定した接触角、 B ：上記スペーサをアニール処理せず、室温にて測定した接触角）

【選択図】 なし

特願 2003-388444

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

1990年 8月29日
新規登録
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
積水化学工業株式会社